



窒素分子からのアンモニア合成に有効な担持金属クラスター触媒の XAFS による構造解析

上口 賢

理化学研究所 環境資源科学研究センター

キーワード：アンモニア合成，モリブデン，担持クラスター，XAFS

1. 背景と研究目的

ハーバー・ボッシュ法に代わり温和な条件下でアンモニアを合成する新しい触媒の開発は人類の喫緊の課題である。筆者らは分子性のモリブデン（Mo）クラスター^[1]の無機担体担持体が水素気流下加熱活性化処理によりアンモニア合成反応の触媒となることを見いだしてきた。さらに、触媒活性種に関する情報を得るため主に合成反応後の試料について XAFS 測定を行ってきた。しかしながら、活性化処理や合成反応の過程で起こりうる構造の変化を知るために担持後や活性化処理後の試料について測定することも重要である。本研究では担持 Mo 触媒についていろいろな段階における試料の XAFS を測定した。

2. 実験内容

担体に Mo クラスターを担持させた試料、および担持後の試料を常圧の水素気流下加熱活性化した試料、担持と活性化に引き続き 10 気圧 400 °C で窒素/水素混合ガスを流通・反応させた試料を調製した。厚さ 0.3 mm の窓を有するガラス製のセルに上記試料をグローボックス中で封入し透過法または蛍光法により XAFS 測定を行った。

3. 結果および考察

透過法により測定した Mo K-端の EXAFS フーリエ変換スペクトルを Fig.1 に示す。HZSM5 ゼオライトを担体とする触媒のスペクトルは、前駆体（Fig.1(a)）と比べ担持後（Fig.1(b)）では変化しないが活性化後（Fig.1(c)）では変化し、その後は合成反応を経てもほとんど変化しなかった（Fig.1(d)）。これは以前測定した HY ゼオライト担体の場合と比べ、活性化後および反応後のスペクトルが両担体の間で異なるものの同様の傾向であった（Fig.1(e-g)）。これらのことから、Mo クラスターでは活性化によって触媒活性種が生成し、その構造は合成反応中保持されることが示された。

一方、筆者らはこれまでに Mo クラスターのゼオライト担持体に第一遷移金属および希土類酸化物を添加した触媒がアンモニア合成に対し高い活性を示すことを見いだしている。今回この種の触媒について遷移金属の XAFS 測定を試みたが、遷移金属が比較的軽元素であるため Mo 測定時に比べ使用する X 線のエネルギーが弱く、透過法、蛍光法どちらを用いてもセルのガラス製窓や希土類酸化物により遷移金属の検出が阻まれることがわかった。次回以降、窓材を変更するなどして再度測定することになった。

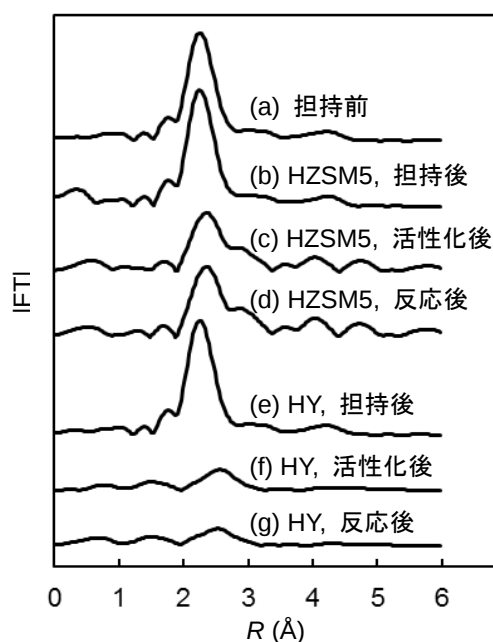


Fig.1 Fourier transformed EXAFS spectra of supported Mo-clusters.

4. 参考文献

1. S. Kamiguchi, et al., *Metals*, **4**, 84 (2014).